(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 28 octobre 2004 (28.10.2004)

(10) Numéro de publication internationale WO 2004/091767 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: B01J 2/00, B22F 3/12, C30B 15/02, 29/06
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/050152

- (22) Date de dépôt international: 9 avril 2004 (09.04.2004)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité:

- 14 avril 2003 (14.04.2003) 03/04675 (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
 - ENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR). UNIVERSITE DE POITIERS [FR/FR]; 15, Rue de l'Hôtel Dieu, F-86034 POITIERS CEDEX (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): STRABONI, Alain [FR/FR]; 6, Rue Marcel Pagnol, F-86180 BUXE-ROLLES (FR).
- (74) Mandataire: CABINET MICHEL DE BEAUMONT, Michel; 1, rue Champollion, F-38000 GRENOBLE (FR).

- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR GRANULES
- (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE GRANULES SEMICONDUCTEURS
- (57) Abstract: The invention relates to a method for the production of semiconductor granules, comprising a step in which semiconductor powders are sintered and/or melted. The powders are nanometric and/or micrometric sized.
- (57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de fabrication de granules semiconducteurs comportant une étape de frittage et/ou de fusion de poudres semiconductrices. Les poudres comprennent des poudres de taille nanométrique et/ou micrométrique.



1

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE GRANULES SEMICONDUCTEURS

La présente invention concerne le domaine des matériaux semiconducteurs, et en particulier mais non exclusivement les granules semiconducteurs utilisables pour alimenter un bain fondu destiné à la réalisation de lingots de matériau semiconducteur, comme le silicium.

De façon classique, les lingots de silicium mono ou polycristallin sont obtenus par croissance ou étirement à partir de bains de silicium fondu. Ces bains sont alimentés par des granules ou des morceaux de silicium de taille supérieure à 1 mm. En effet, si l'on alimente un bain de silicium avec des particules plus petites, ces particules s'incorporent très difficilement au bain fondu, ce qui nuit à la bonne marche du processus.

10

15

20

Un procédé classique de fabrication de granules est le suivant. Dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), du gaz silane SiH4 ou trichlorosilane SiHCl3 est cracké, c'est-à-dire chauffé de façon à ce que sa molécule soit cassée. Du silicium solide est alors libéré et se dépose sous forme de poudres. Au début du processus, les poudres obtenues sont très fines, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pour faire grossir les grains de ces poudres, on doit mettre en oeuvre des conditions particulières qui entraînent une

PCT/FR2004/050152

10

15

20

complexification du procédé et des équipements. On utilise par exemple des machines de dépôt à lit fluidisé qui permettent le grossissement des grains de poudres jusqu'à un à deux millimètres.

Le procédé décrit ci-dessus est long et consomme beaucoup d'énergie. Le prix de revient des granules est élevé. En outre, ce procédé de fabrication laisse des résidus sous la forme de poudres très fines, nettement inférieures au millimètre, inexploitées à l'heure actuelle.

Un objet de la présente invention est de prévoir un procédé pour fabriquer des granules propres à alimenter un bain de fabrication de lingots de matériaux semiconducteurs, qui soit rapide, peu cher et consomme peu d'énergie.

Pour atteindre cet objet ainsi que d'autres, la présente invention prévoit un procédé de fabrication de granules semiconducteurs destinés à alimenter un bain fondu de fabrication de matériaux semiconducteurs. Le procédé comporte une étape de frittage et/ou de fusion de poudres semiconductrices.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les granules ont une taille supérieure à 1 mm.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres comprennent des poudres de taille nanométrique et/ou micrométrique.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, 25 le procédé comporte une étape de compaction suivie d'une étape de traitement thermique.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la pression est comprise entre 10 MPa et 1 GPa et la température est supérieure à 800°C.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé comporte une étape de compression à chaud.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, lors de l'étape de compression à chaud, la pression est inférieure à 100 MPa et la température est supérieure à 800°C.

3

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé comporte une étape consistant à placer les poudres dans un moule.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres sont des poudres semiconductrices dopées.

5

15

25

30

35

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le procédé comporte une étape de recuit ou de dopage des granules.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

les figures 1A à 1F illustrent la fabrication de granules selon la présente invention ;

les figures 2A et 2B illustrent un mode de réalisation d'un procédé selon la présente invention ;

la figure 3 représente un granule obtenu selon la présente invention ; et

20 la figure 4 illustre un autre mode de réalisation du procédé selon la présente invention.

Pour fabriquer des granules peu chers, en peu de temps et en consommant peu d'énergie, l'inventeur a eu l'idée de fritter ou de fondre des poudres semiconductrices.

Les poudres utilisées sont par exemple les poudres de taille nanométrique (10 à 500 nm) ou micrométriques (10 à 500 µm) issues des réacteurs CVD. On peut aussi utiliser des résidus de sciage de plaquettes de silicium, qui comprennent aussi des poudres de taille nanométrique et micrométrique.

On va maintenant décrire la fabrication des granules selon la présente invention en relation avec les figures 1A à 1F.

La figure 1A représente un support 1 plan de forme parallélépipédique. Le support 1 est destiné à être une pièce de compression et il est réalisé par exemple par une lame de

4

graphite, ou d'une autre céramique. Pour réaliser le support 1, on peut par exemple utiliser du nitrure de silicium Si3N4, du carbure de silicium SiC, du nitrure de bore BN, de l'alumine, de la zircone, de la magnésie etc.

Au-dessus du support 1 de la figure 1A, on place un moule 3 représenté à la figure 1B. Le moule 3 est une plaque percée d'ouvertures 5. Les ouvertures 5 représentées en figure 1B ont une section circulaire. Typiquement, l'épaisseur du moule 3 est de l'ordre de un à quelques millimètres, et le diamètre des ouvertures 5 est par exemple compris entre 1 et 5 millimètres.

10

15

20

25

30

Ensuite, comme cela est représenté en figure 1C, l'ensemble formé par la superposition du support 1 et du moule 3 est recouvert de poudres de matériau semiconducteur 8. Les poudres semiconductrices 8 sont raclées par un élément racleur 10 dans le sens de la flèche V. L'élément 10 racle les poudres 8 et, après son passage, les ouvertures 5 du moule 3 sont remplies de poudres 12.

On obtient, comme cela est représenté à la figure 1D, un ensemble 13 formé par le support 1 surmonté du moule 3, dont les ouvertures 5 sont remplies de poudres 12.

Au-dessus de l'ensemble 13, on place un plateau 14. Le plateau 14 peut être réalisé dans le même matériau que le support 1. Le plateau 14 présente, sur sa face inférieure représentée en figure 1E, une surface plane 16 de laquelle dépassent des protubérances 18 complémentaires des ouvertures 5 et moins hautes que ces ouvertures sont profondes.

La figure 1F représente le plateau 14 en coupe. Les protubérances 18 sont constituées par des éléments de cylindre de diamètre légèrement inférieur aux ouvertures 5. La position des protubérances 18 est la même que celle des ouvertures 5. Le plateau 14 est placé au-dessus de l'ensemble 13 de la figure 1D, de façon à ce que les protubérances 18 soient au-dessus des ouvertures 5, remplies de poudre de silicium 12.

5

On va maintenant décrire plusieurs modes de réalisation du procédé selon la présente invention pour fabriquer les granules.

5

10

15

30

La figure 2A représente en coupe un ensemble 20 constitué par le support 1, le moule 3 comportant les poudres de silicium, et le plateau 14. Une pression P est exercée entre les éléments 1 et 14. La pression P assure un compactage des poudres de silicium 12 contenues dans le moule 3, les protubérances 18 du plateau 14 pénétrant dans les ouvertures 5 du moule 3 et comprimant les poudres. Du fait du compactage, un processus de consolidation commence à se produire. Après compaction, comme cela est illustré en figure 2B, l'ensemble 20 est placé dans un four de recuit 22 où il est soumis à un traitement thermique à une température T. Par souci de simplicité, l'ensemble 20 est représenté de façon simplifiée en figure 2A, les protubérances 18 en particulier n'ayant pas été représentées. Un frittage a lieu dans le four 22 et les granules obtenus ont une excellente tenue mécanique.

La pression exercée dans l'étape de compression de la 20 figure 2A peut varier dans une grande plage de valeurs, par exemple allant de 100 bars (10 mégapascals) à 10 000 bars (1 gigapascal). La température utilisée lors du traitement thermique de la figure 2B peut également varier dans une grande plage de valeurs. Par exemple, elle peut être de l'ordre de 25 1000°C.

De façon générale, plus la pression lors de l'étape de compression est importante, plus le recuit thermique peut être faible. Les granules ayant subi un traitement thermique à température élevée présentent une tenue mécanique meilleure.

On notera cependant que, la consolidation des poudres commençant à température ambiante, on peut envisager d'obtenir des granules par simple compaction à froid, c'est-à-dire à température ambiante, des poudres. On notera cependant que des granules non recuits sont fragiles et, à moins de les manipuler

6

avec soin, ils risquent de s'effriter pendant leur transport au bain fondu.

On peut aussi envisager de ne pas compacter les poudres, et de porter l'ensemble 20 dans le four 22 à une température pouvant aller jusqu'à la température de fusion du matériau, 1410°C dans le cas du silicium. Dans ce cas, le plateau supérieur 14 est superflu. A priori, si le support 1 est en graphite, on évitera que le silicium fonde car le granule obtenu peut rester soudé au support 1.

5

20

25

30

35

La figure 3 représente un granule 24 obtenu par le procédé de la figure 2. Le granule 24 se présente sous la forme d'une pastille cylindrique d'épaisseur e inférieure à l'épaisseur du moule 3 et de diamètre sensiblement égal au diamètre des ouvertures 5 du moule 3. Pour donner un ordre d'idée, l'épaisseur e est de 1 à 3 millimètres et le diamètre Φ de l'ordre de 1 à 5 mm.

S'ils n'ont pas été recuits jusqu'à la fusion, les granules obtenus par le procédé de la figure 2 présentent une porosité assez importante, en général située entre 20 et 40 %. Il s'agit d'une porosité interconnectée, dite aussi porosité ouverte, c'est-à-dire que des canaux de porosité sont présents dans tout le granule et débouchent sur l'extérieur. Cette caractéristique peut être mise à profit de plusieurs manières, par exemple dans un but de purification ou de dopage.

En effet, si ces granules comportent des impuretés, par exemple du fait d'une pollution des poudres de silicium utilisées, les granules peuvent être soumis à un traitement thermique ultérieur pour faire migrer les impuretés vers l'extérieur des granules par l'intermédiaire des canaux de porosité.

Aussi, on peut faire circuler un gaz dopant lors d'un recuit ultérieur pour doper les granules. Le gaz se répandant de manière uniforme dans la masse du granule du fait de sa porosité interconnectée, un dopage homogène du granule est obtenu dans sa masse. On peut aussi obtenir des granules dopés en réalisant les granules à partir de poudres semiconductrices déjà dopées. On

PCT/FR2004/050152 WO 2004/091767

7

notera que les granules classiques produits dans les réacteurs CVD ne sont pas dopés et que le fait de pouvoir doper facilement les granules constitue un avantage supplémentaire de la présente invention.

5

10

15

25

30

La figure 4 représente une variante du procédé pour fabriquer des granules selon la présente invention. L'ensemble 20, représenté là aussi de façon simplifiée et constitué, rappelons le, du support 1, du moule 3 garni de poudres de silicium et du plateau 14, est placé dans une enceinte 26, dans laquelle les poudres de silicium sont soumises à une étape de compaction à chaud. Pour ce faire, une pression P' est exercée entre les éléments 1 et 14, tandis que l'ensemble est soumis à un traitement thermique de température T'. La pression P' peut être exercée pendant toute la durée du traitement thermique ou seulement pendant une partie de ce traitement.

Le procédé de la figure 4 est remarquable en ce que l'obtention des granules est presque immédiate. Par exemple, si l'on exerce la pression P' pendant environ 1 seconde et l'on chauffe à 1200°C pendant environ 1 minute, on obtient rapidement 20 et de manière très économique des granules très solides mécaniquement. Par ailleurs, la pression P' peut être beaucoup plus faible que la pression P du procédé de la figure 2 pour obtenir des granules présentant sensiblement la même résistance mécanique. Par exemple, une pression P' inférieure à 30 MPa (300 bars) convient parfaitement. La température T' peut être de l'ordre de grandeur de la température T, par exemple comprise entre 800°C et la température de fusion du silicium (1410°C).

Les granules obtenus par le procédé de la figure 4 sont de même type que les granules obtenus par le procédé de la figure 2. Cependant, leur porosité est en général plus faible, par exemple 10 % ou moins. Si l'on veut conserver les avantages liés à une porosité élevée des granules, il faudra veiller à ce que celle-ci ne soit pas trop faible.

La taille des granules obtenus n'est pas critique. Il suffit que les granules soient assez gros pour pouvoir alimenter 35

5

10

15

20

25

30

35

les bains fondus où sont produits les lingots de silicium. Dans la pratique, il suffit que leur taille soit millimétrique, par exemple de l'ordre de un à quelques millimètres. Si besoin est, des granules de plus grande dimension peuvent être obtenus par simple augmentation de la taille des ouvertures 5 du moule 3.

La forme des granules obtenus n'est pas critique. Bien que l'on ait représenté des granules cylindriques, les granules pourront être en forme de cubes, de parallélépipèdes rectangles ou autre, selon la forme des ouvertures 5 du moule 3. Les granules peuvent être par exemple allongés, en forme de barres, de fils, etc.

Les poudres utilisées peuvent être des poudres nanométriques, par exemple d'un diamètre de l'ordre de 20 nm, des poudres micrométriques, des poudres millimétriques ou un mélange de poudres de diverses granulométries.

L'atmosphère de réaction dans le four 22 ou l'enceinte 26 peut être le vide ou une pression contrôlée d'un gaz inerte ou non, par exemple d'argon, d'azote ou de chlore. On peut aussi utiliser un gaz qui contient une pression de vapeur d'un élément autre que le silicium, par exemple d'un autre semiconducteur, ou d'un dopant du silicium comme le bore, le phosphore ou l'arsenic.

Bien entendu, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

En particulier, on notera que les divers éléments décrits en relation avec les figures 1A à 1F ne sont que des exemples seulement et peuvent subir de nombreuses modifications.

Par exemple, le plateau 14 peut ne pas présenter de protubérances 18 si le matériau formant le moule 3 est assez souple et/ou déformable pour que les îlots de poudre qu'elle renferme puissent être comprimés de manière adéquate.

On peut aussi se passer du moule 3. Par exemple, des petits tas de poudre peuvent être placés de façon espacée sur un support. Un plateau est placé sur l'ensemble, qui subit le pro-

cédé des figures 2 ou 4. Les petits tas de poudre sont écrasés par la compression et, s'ils sont suffisamment éloignés les uns des autres, ils formeront des granules séparés.

On notera aussi qu'il est possible d'utiliser non pas un seul moule 3, mais plusieurs moules 3 superposés et séparés de façon adéquate. Par exemple, on peut faire un empilement constitué d'un support 1, d'un moule 3 rempli de poudres de silicium, d'un plateau 14, suivi d'un autre moule 3 rempli de poudres de silicium, d'un autre plateau 14 etc. pour réaliser de nombreux granules en même temps.

5

10

15

Les poudres utilisées pour former les granules peuvent être constituées d'un mélange de poudres de granulométries adaptées à une compacité souhaitée. On notera aussi que le procédé selon la présente invention permet de fabriquer des granules en silicium, comme cela a été décrit, mais aussi des granules d'un autre matériau semiconducteur, comme le germanium, ou d'un alliage, comme l'arséniure de gallium ou un alliage de silicium, germanium et carbone.

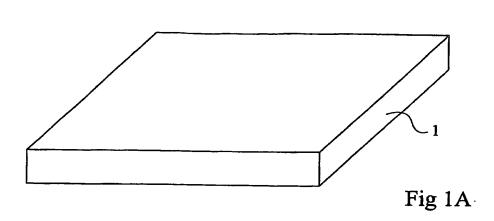
PCT/FR2004/050152

15

20

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fabrication de granules semiconducteurs destinés à alimenter un bain fondu de fabrication de matériau semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de frittage et/ou de fusion de poudres d'au moins un matériau appartenant au groupe formé par le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium et leurs alliages, dans lequel les granules ont une taille supérieure à 1 mm.
- 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les poudres comprennent des poudres de taille nanométrique.
- 3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, comportant une étape de compaction suivie d'une étape de traitement thermique.
 - 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la pression est comprise entre 10 MPa et 1 GPa et la température est supérieure à 800°C.
 - 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, comportant une étape de compression à chaud.
 - 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel, lors de l'étape de compression à chaud, la pression est inférieure à 100 MPa et la température est supérieure à 800°C.
 - 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, comportant une étape consistant à placer les poudres dans un moule (3).
- 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans 25 lequel les poudres sont des poudres semiconductrices dopées.
 - 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, comportant une étape de recuit ou de dopage des granules.



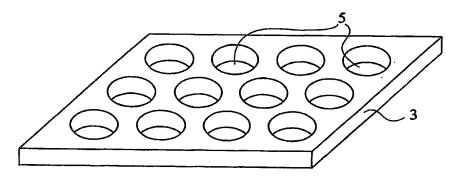
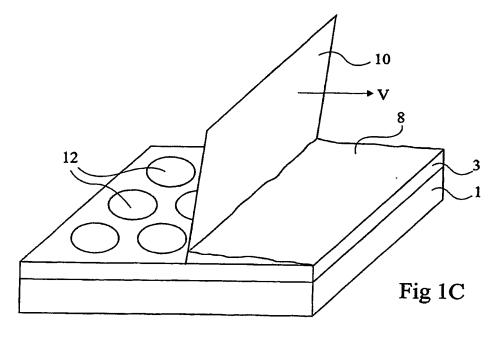
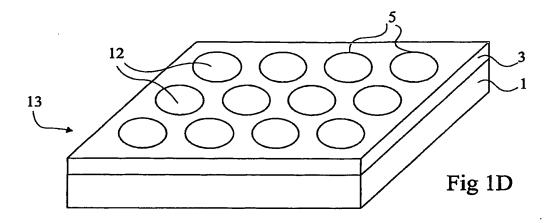


Fig 1B





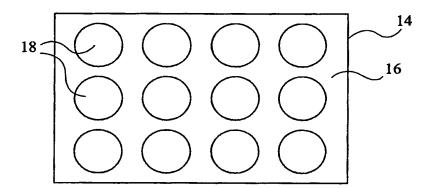


Fig 1E

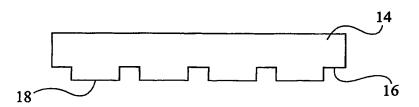


Fig 1F



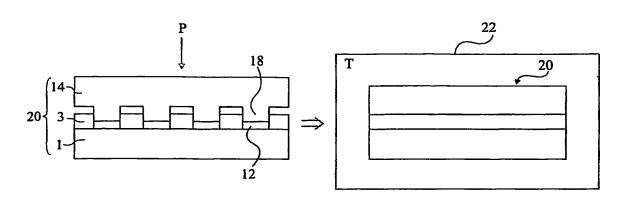
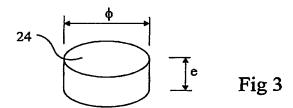


Fig 2A

Fig 2B



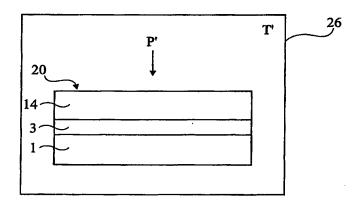


Fig 4

International Application No
PCT/FR2004/050152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J2/00 B22F3/12 C30B29/06 C30B15/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B B01J B22F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to daim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1,2 FR 2 814 757 A (INVENSIL) X 5 April 2002 (2002-04-05) page 1, line 27 - line 33 page 2, line 6 - line 9 page 3, line 1 - line 9 page 3, line 20 - line 28 1-9 1 - 9DE 198 59 288 A (BAYER AG) X 29 June 2000 (2000-06-29) abstract page 2, line 43 - line 66 page 3, line 2 - line 7 page 3, line 18 - line 24 page 3, line 32 - line 45 claims 1-9 Y -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. X *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art. "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 04/10/2004 23 September 2004 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Gosselin, D

International Application No
PCT/FR2004/050152

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHATTERJEE S ET AL: "A miniature PTC thermistor based sensor element fabricated by tape casting technique" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 60, no. 2-3, 23 November 1999 (1999-11-23), pages 155-160, XP004253072 ISSN: 0925-4005 abstract page 157, column G; table 2	2-9
Y	SELVAN R K ET AL: "Combustion synthesis of CuFe204" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 38, no. 1, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 41-54, XP004399542 ISSN: 0025-5408 the whole document Plus particulièrement: "2.1 Synthesis" à "2.4.Sintering" et "4.Conclusion"	2-9
Y	DE 22 58 305 A (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 30 May 1974 (1974-05-30) page 1, line 1 - line 10 page 2, line 9 - line 30 page 5, line 14 - line 22 abstract	1-8
Y	WO 00/68999 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE; CUZIN MARC (FR); MELIN GILLES (FR); VE) 16 November 2000 (2000-11-16) page 6, line 4 - page 7, line 16 page 9, line 14 - page 12, line 4	3–9
A	US 4 759 887 A (WALTER BURKHARD ET AL) 26 July 1988 (1988-07-26) abstract claims column 7, line 57 - line 63	1-9
Α	EP 0 230 617 A (COMP GENERALE ELECTRICITE; ELF AQUITAINE (FR)) 5 August 1987 (1987-08-05) column 1, line 46 - line 48 column 3, line 23 - line 30 claim 1	1-9
A	FR 2 038 715 A (RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 8 January 1971 (1971-01-08) page 3, line 22 - line 25	1-9

International Application No
PCT/FR2004/050152

C.(Continua	INTO DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A A	FR 2 479 276 A (RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 2 October 1981 (1981–10–02) claims 1,2; figures	1-9

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/050152

Patent document atted in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2814757		05-04-2002	FR	2814757	A1	05-04-2002
	• •		ΑT		T	15-04-2004
			AU	9392401		15-04-2002
			BR	0114311		14-10-2003
			CA	2424827		11-04-2002
			CN		T	28-01-2004
			DE	60102485		29-04-2004
				1328666		23-07-2003
			EP			11-04-2002
			WO	0229126		
			JP		Ţ	08-04-2004
			NO	20031463		27-05-2003
			US	2004035250		26-02-2004
			ZA	200302314	A 	25-03-2004
DE 19859288	A	29-06-2000	DE	19859288		29-06-2000
			ΑT	274610	T	15-09-2004
			AU	2095800	Α	12-07-2000
			BR	9916497	Α	09-10-2001
			CA	2355862		29-06-2000
			WO	0037719		29-06-2000
			EP	1144736		17-10-2001
		•	ĴΡ	2002533289		08-10-2002
			NO.	20013091		21-06-2001
			ZA	200104768		14-05-2002
DE 2258305	Α	30-05-1974	DE	2258305	A1	30-05-1974
WO 0068999	A	16-11-2000	FR	2793351	A1	10-11-2000
000022		20 22 2000	WO	0068999		16-11-2000
US 4759887	A	26-07-1988	DE	3518829	A1	27-11-1986
			AU	584423		25-05-1989
			AU	5785486		27-11-1986
			DE	3673694		04-10-1990
			EP	0203518		03-12-1986
			ĴΡ	1587452		19-11-1990
			JP	2007881		21-02-1990
			JP	61270111		29-11-1986
						30-12-1986
			ZA	8603217		30-12-196
EP 0230617	Α	05-08-1987	FR	2592064		26-06-1987
			AU	6681986		25-06-1987
			ΕP	0230617		05-08-1987
			JP	62158190		14-07-1987
			US	4762687	Α	09-08-1988
FR 2038715	Α	08-01-1971	FR	2038715	.A6	08-01-197
FR 2479276	A	02-10-1981	FR	2479276	Δ1	02-10-198

Demande Internationale No PCT/FR2004/050152

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J2/00 B22F3/12 C30B15/02 C30B29/06

Selon la classification Internationale des brevets (CIB) ou à la tois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B22F C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relevent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 814 757 A (INVENSIL) 5 avril 2002 (2002-04-05) page 1, ligne 27 - ligne 33 page 2, ligne 6 - ligne 9 page 3, ligne 1 - ligne 9	1,2
Y	page 3, ligne 20 - ligne 28	1-9
x	DE 198 59 288 A (BAYER AG) 29 juin 2000 (2000-06-29) abrégé page 2, ligne 43 - ligne 66 page 3, ligne 2 - ligne 7 page 3, ligne 18 - ligne 24 page 3, ligne 32 - ligne 45	1-9
Y	revendications	1-9

•	 	/		
X Voir	a suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brev	ets sont indiqués en annexe	
"A" docume consid "E" docume ou apr "L" docume priorité autre docume une ex	es cente date nt pouvant jeter un doute sur une revendication de ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à position ou lous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais	 *T° document uttérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y° document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres document de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&° document qui fait partie de la même famille de brevets 		
Date à laqui	elle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de	e recherche internationale	
2	3 septembre 2004	04/10/2004		
Nom et adre	sse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Gosselin, D		

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050152

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Catégorie °	rectionication des documents cités, avec, le cas échédait, i moitaitem des passages politications	
Υ	CHATTERJEE S ET AL: "A miniature PTC thermistor based sensor element fabricated by tape casting technique" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 60, no. 2-3, 23 novembre 1999 (1999-11-23), pages 155-160, XP004253072 ISSN: 0925-4005 abrégé page 157, colonne G; tableau 2	2-9
Y	SELVAN R K ET AL: "Combustion synthesis of CuFe204" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, ELSEVIER	2-9
	SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 38, no. 1, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 41-54, XP004399542 ISSN: 0025-5408 le document en entier Plus particulièrement: "2.1 Synthesis" à "2.4.Sintering" et "4.Conclusion"	
Υ	DE 22 58 305 A (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 30 mai 1974 (1974-05-30) page 1, ligne 1 - ligne 10 page 2, ligne 9 - ligne 30 page 5, ligne 14 - ligne 22 abrégé	1-8
Y	WO 00/68999 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE; CUZIN MARC (FR); MELIN GILLES (FR); VE) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 6, ligne 4 - page 7, ligne 16 page 9, ligne 14 - page 12, ligne 4	3-9
A	US 4 759 887 A (WALTER BURKHARD ET AL) 26 juillet 1988 (1988-07-26) abrégé revendications colonne 7, ligne 57 - ligne 63	1-9
A	EP 0 230 617 A (COMP GENERALE ELECTRICITE; ELF AQUITAINE (FR)) 5 août 1987 (1987-08-05) colonne 1, ligne 46 - ligne 48 colonne 3, ligne 23 - ligne 30 revendication 1	1-9
Α	FR 2 038 715 A (RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 8 janvier 1971 (1971-01-08) page 3, ligne 22 - ligne 25 -/	1-9

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050152

atégorie ° I	dentification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	FR 2 479 276 A (RADIOTECHNIQUE COMPELEC) 2 octobre 1981 (1981-10-02) revendications 1,2; figures	1-9
		·
		·
i.		

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2004/050152

	iment brevet cité port de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR	2814757	Α	05-04-2002	FR	2814757	A1	05-04-2002
				ΑT	262600		15-04-2004
				AU	9392401		15-04-2002
				BR	0114311		14-10-2003
				CA	2424827		11-04-2002
				CN	1471589		28-01-2004
				DE	60102485		29-04-2004
				EP	1328666		23-07-2003
				WO.	0229126		11-04-2002
				JP	2004510883		08-04-2004
				NO.	20031463		27-05-2003
				US	2004035250		26-02-2004
				ZA	200302314		25-03-2004
						<u></u>	
DE	19859288	Α	29-06-2000	DE	19859288	A1	29-06-2000
				AT	274610		15-09-2004
				ΑU	2095800	Α	12-07-2000
				BR	9916497	Α	09-10-2001
				CA	2355862	A1	29-06-2000
				WO	0037719	A1	29-06-2000
				EΡ	1144736		17-10-2001
				JР	2002533289		08-10-2002
				NO	20013091	A	21-06-2001
				ZA	200104768		14-05-2002
DE	2258305	Α	30-05-1974	DE	2258305	A1	30-05-1974
WO	0068999	A	16-11-2000	FR	2793351	A1	10-11-2000
				WO	0068999	A1	16-11-2000
US	4759887	A	26-07-1988	DE	3518829	A1	27-11-1986
				AU	584423	B2	25-05-1989
				AU	5785486	Α	27-11-1986
				DE	3673694	D1	04-10-1990
				EP	0203518	A2	03-12-1986
				JP	1587452	С	19-11-1990
				JP	2007881	В	21-02-1990
				JP	61270111	Α	29-11-1986
				ZA	8603217		30-12-1986
EP	0230617	Α	05-08-1987	FR	2592064	A1	26-06-1987
	·	- •		ΑÜ	6681986		25-06-1987
				ΕP	0230617		05-08-1987
				JP	62158190		14-07-1987
				ÜS	4762687		09-08-1988
FR	2038715	Α	08-01-1971	FR	2038715	A6	08-01-1971
FR	2479276	Α	02-10-1981	FR	2479276	 A1	02-10-1981